



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000077403 A**(43) Date of publication of application: **14.03.00**

(51) Int. Cl.

H01L 21/316**C23C 16/42****H01L 21/205****H01L 21/318**(21) Application number: **11163791**(22) Date of filing: **10.06.99**(30) Priority: **11.06.98 US 98 95818**(71) Applicant: **AIR PROD AND CHEM INC**(72) Inventor: **LAXMAN RAVI KUMAR
ROBERTS DAVID A
HOCHBERG ARTHUR KENNETH****(54) GROWTH OF OXYGEN-CONTAINING SILICON COMPOUND FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new chemical phase growth method for forming a silicon dioxide film and a silicon nitrooxide film, which is suitable for use in semiconductor industries and industries related to the semiconductor industries.

SOLUTION: A film is grown using O₂, O₃, N₂, O, NO, NO₂ and NH₃ reactant gases and silane, which is shown

by the formula (t-C₄H₉NH)₂ SiH₂. By varying the flow rates of O₂, O₃, N₂, O, an NO, an NO₂, and an NH₃, which are a reactant, and While the constant flow rate of the silane (t-C₄H₉NH)₂ SiH₂ is maintained, a laminated film formed by laminating the dielectric materials containing silicon in the range, extending over from a silicon nitride to a silicon oxide can be continually grown at the same temperature and at the same pressure.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-77403

(P2000-77403A)

(43)公開日 平成12年3月14日(2000.3.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X
C 2 3 C 16/42		C 2 3 C 16/42	
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	
21/318		21/318	C

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-163791	(71)出願人	591035368 エアー、プロダクツ、アンド、ケミカル ス、インコーポレーテッド AIR PRODUCTS AND CH EMICALS INCORPORATE D アメリカ合衆国、18195-1501、ペンシル バニア州、アレントاون、ハミルトン、ブ ールバード、7201
(22)出願日	平成11年6月10日(1999.6.10)	(74)代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外4名)
(31)優先権主張番号	0 9 / 0 9 5 8 1 8		
(32)優先日	平成10年6月11日(1998.6.11)		
(33)優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素含有ケイ素化合物膜の成長方法

(57)【要約】

【課題】 半導体産業及び関連産業において用いるのに適した二酸化ケイ素膜及び酸化窒化ケイ素膜の新しい化学気相成長法を提供する。

【解決手段】 O_2 、 O_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 の反応物ガスと式 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ のシランから膜を成長させる。 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ の一定の流量を維持しながら反応物の O_2 、 O_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 を変更することで、窒化ケイ素から酸化ケイ素に至るまでの範囲の酸素含有誘電体の積重体を連続して、同じ温度及び圧力で、成長させることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化ケイ素及び酸窒化ケイ素からなる群より選ばれる酸素含有ケイ素化合物の膜を基材上に成長させるための方法であって、ビス（*tert*-ブチルアミノ）シランを、当該ケイ素化合物が二酸化ケイ素である場合には酸素、オゾン及びそれらの混合物からなる群より選ばれ、あるいは当該ケイ素化合物が酸窒化ケイ素である場合には酸化窒素、アンモニア及びそれらの混合物からなる群より選ばれる反応物ガスと、高温で反応させて当該酸素含有ケイ素化合物の膜を成長させる、酸素含有ケイ素化合物膜の成長方法。

【請求項2】 前記基材の温度がおおよそ500～800℃の範囲にある、請求項1記載の方法。

【請求項3】 前記圧力がおおよそ20mTorr（2.7Pa）から1気圧（101kPa）までの範囲にある、請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 反応物ガスのシランに対するモル比がおおよそ1：1より大きい、請求項1から3までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項5】 前記基材がシリコンである、請求項1から4までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項6】 前記基材が電子デバイスである、請求項1から4までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項7】 前記基材がフラットパネルディスプレイである、請求項1から4までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項8】 下記の工程a）～d）を含む、反応帯域において基材上に二酸化ケイ素を化学気相成長させる方法。

a）当該基材を当該帯域においておおよそ500～800℃の範囲の温度に加熱する工程

b）当該基材を当該帯域においておおよそ20mTorr（2.7Pa）から1気圧（101kPa）までの範囲の圧力で維持する工程

c）当該帯域へ O_2 の反応物ガスと式 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ のシランとを導入し、当該反応物ガスを当該シランと反応させる工程

d）当該基材上に二酸化ケイ素の膜を成長させるのに十分なだけa）～c）の条件を維持する工程

【請求項9】 下記の工程a）～d）を含む、反応帯域において基材上に酸窒化ケイ素を化学気相成長させる方法。

a）当該基材を当該帯域においておおよそ500～800℃の範囲の温度に加熱する工程

b）当該基材を当該帯域においておおよそ20mTorr（2.7Pa）から1気圧（101kPa）までの範囲の圧力で維持する工程

c）当該帯域へ、 N_2O 、 NO 、 NO_2 及びそれらの混合物、アンモニアからなる群より選ばれる反応物ガスと式 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ のシランを導入し、

当該反応物ガスを当該シランと反応させる工程

d）当該基材上に酸窒化ケイ素の膜を成長させるのに十分なだけa）～c）の条件を維持する工程

【請求項10】 下記の工程a）～e）を含む、二酸化ケイ素、酸窒化ケイ素及び窒化ケイ素からなる群より選ばれるケイ素化合物の積重体を反応帯域において基材上に化学気相成長させる方法。

a）当該基材を当該帯域においておおよそ500～800℃の範囲の温度に加熱する工程

b）当該基材を当該帯域においておおよそ20mTorr（2.7Pa）から1気圧（101kPa）までの範囲の圧力で維持する工程

c）当該帯域へ式 $(t-C_4H_9NH)_2SiH_2$ のシランを導入する工程

d）当該帯域へ、ケイ素を含有しそして酸素、窒素及びそれらの混合物のうちの1種以上を含有しているケイ素化合物の膜の多重積重層であって、各積重層が異なる量の酸素、窒素及びそれらの混合物を有することができる多重積重層を成長させるのに適切な、 O_2 、 O_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 及びそれらの混合物からなる群より選ばれる変動する量の反応物ガスを導入し、当該反応物ガスを上記のシランと反応させる工程

e）当該基材上に当該ケイ素化合物の膜の多重積重層を成長させるのに十分なだけa）～d）の条件を維持する工程

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新しい有機ケイ素源物質のビス（*tert*-ブチルアミノ）シランを使用する二酸化ケイ素膜及び酸窒化ケイ素膜の化学気相成長の分野に関する。それは、同じ有機ケイ素源、温度及び圧力を使用し、単純に反応物ガスを変更することにより、種々の誘電体の成長を可能にする。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】半導体装置の製作では、化学的に不活性な誘電体材料の薄い不活性層（passive layer）、例えば二酸化ケイ素膜、酸窒化ケイ素膜及び窒化ケイ素膜等、が不可欠である。これらの誘電体膜の薄い層は、拡散マスク、酸化バリア、トレンチ分離材料、高絶縁破壊電圧の金属間誘電材料として、またパッシベーション層として機能する。

【0003】二酸化ケイ素及び酸窒化ケイ素成長法のための現在の半導体産業の標準は、>400℃の高温壁型反応器（hot wall reactor）での低压化学気相成長によっている。

【0004】多数のシリコンウエーハ上への二酸化ケイ素の成長（堆積）は、400℃より高い温度でシランと酸素を使用して、800℃より高い温度でジクロロシランと N_2O により、また650℃より高い温度でテトラ

エトキシシランにより、なされている。酸化ケイ素の成長（堆積）は、750℃より高い温度でジクロロシラン、 N_2O 及び NH_3 を使用して行われている。Gray E. McGuire編 Semiconductor and Process technology handbook, Noyes Publication, New Jersey, pp289-301 (1988)、及び Silicon Processing for the VLSI ERA, Wolf, Stanley, and Talbert, Richard N., Lattice Press, Sunset Beach, California, pp20-22, 327-330 (1990) 参照。

【0005】最良の膜特性を得るために、より高い成長温度が一般に使用される。これらの方法にはいくつかの欠点があり、それらのうちの一部は次のとおりである。

i) シランとジクロロシランは自然発火性の有毒な圧縮ガスである。

ii) ジクロロシランを用いる酸化物の成長（堆積）は非常に高い温度を必要とし、そして成長速度が非常に遅い。膜は塩素を含有することがあり、著しいパーティクル汚染の問題がある。

iii) シランを使って形成した膜は緻密でなく、吸湿性である。

【0006】この方法は、使用に適した成長膜の均一性を得るために高価な「ケージ付きボート (caged boat)」を必要とする。また、酸素対シラン比の小さなずれが、著しいパーティクル汚染を生じさせる不均一な反応を生じさせることがある。

【0007】A. K. Hochberg and D. L. O'Meara, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 204, pp509-514 (1991) は、LPCVDにより、ジエチルシランをアンモニア及び酸化窒素とともに使用して窒化ケイ素及び酸化窒化ケイ素を成長することを報告している。この成長は、650～700℃の温度範囲で行われた。使用に適した成長速度は650℃より高い温度で得られ、そして成長速度はより低い温度では4 Å (0.4 nm) /min未満に低下する。LPCVD法では、直接のSi-C結合を含む前駆物質が膜における炭素汚染をもたらすことになる。炭素なしの成長は、5:1より大きい NH_3 対前駆物質比を必要とする。より低いアンモニア濃度では、膜は炭素を含むことが分かった。ジエチルシラン+アンモニアの方法は一般に、ウェーハの均一性を向上させるのに覆い付きのボートを必要とする。

【0008】特開平6-132284号公報には、アンモニア又は窒素の存在下でのプラズマ支援化学気相成長及び熱化学気相成長により、一般式 $(R_1 R_2 N)_n Si H_{4-n}$ (この式の R_1 と R_2 はH-、 CH_3 -、 C_2

H_5 -、 $C_3 H_7$ -、 $C_4 H_9$ -である) のオルガノシランを使用する窒化ケイ素の成長（堆積）が記載されている。これに記載された前駆物質は、第三アミンであり、本発明の場合のようにNH結合を含んではない。成長の実験は、80～100 Torr (10.7～13.3 kPa) の高圧において400℃の単一ウェーハ反応器で行われた。これらの膜におけるSi:N比は0.9 ($Si_3 N_4$ 膜のSi:N比は0.75) であって、成長した膜中に水素が含まれていた。ブチル基はイソブチルの形である。

【0009】1997年10月2日に出願された米国特許第08/942996号明細書には、アンモニアと式 $(t-C_4 H_9 NH)_2 Si H_2$ のシランを使用する、基材上への窒化ケイ素の低圧化学気相成長法が開示されている。

【0010】米国特許第5234869号明細書とR. G. Gordon and D. M. Hoffman, Chem. Mater., Vol. 2, pp482-484 (1990) には、テトラキス (ジメチルアミノ) シランといったようなアミノシラン類に含まれる炭素の量を減らす別の試みが開示されている。成長の温度は300～1000℃の範囲にあり、圧力は1mTorr～10Torr (0.13Pa～1.3kPa) の範囲にある。直接のSi-N結合が存在し、Si-C結合が存在しないことは、膜中の炭素濃度をより低くすると期待された。ところが、この部類の前駆物質にあっては次のとおり三つの主要な不都合がある。

【0011】1) それらはN-メチル基を含有しており、メチル基はCVD処理の間にシリコン表面へたやすく移動しそして膜を炭素で汚染しやすい。炭素の量を減らすためには、この方法は高温 (>700) と高アンモニア比 (>10:1) を必要とする。アンモニア比が高くなると、反応物が欠乏するため成長速度は劇的に低下する。

2) それらはNH結合を含まず、且つそれらは第二シランを包含しない。

3) より低い温度では、成長速度と均一性は非常に不十分 (>5%) である。

【0012】従来技術は、>550℃の温度、大きな成長速度、そして少ない水素及び炭素の汚染で、二酸化ケイ素膜又は酸化窒化ケイ素膜又は窒化ケイ素膜を製造しようとしてきた。ところが、従来技術は、これらの目標を1種のケイ素前駆物質を用いるのと同時に達成することに成功してはいない。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来技術のこれらの問題を、二酸化ケイ素と酸化窒化ケイ素（そしてまた窒化ケイ素）の生成のために単一の前駆物質を使用して克服したものであり、これは、以下においてもっと詳しく説明するように、プラズマ成長の問題を回避し、低

温条件（＜600℃）で有効に作用し、Si-C結合を回避して得られた膜の炭素汚染を減らし、水素の汚染が少なく、また塩素の汚染も回避し、そして製作可能であるバッチ炉（ウェーハ100枚又はそれ以上）あるいは単一ウェーハ炉において低圧（20mTorr～2Torr（2.7～270Pa））及び大気圧までの圧力で有効に作用する。

【0014】本発明は、二酸化ケイ素及び酸化ケイ素からなる群より選ばれた酸素含有ケイ素化合物の膜を基材上に成長させるための方法であり、高温でビス（tert-ブチルアミノ）シランを、当該ケイ素化合物が二酸化ケイ素である場合には酸素、オゾン及びそれらの混合物からなる群より選ばれる反応物ガスと反応させ、当該ケイ素化合物が酸化ケイ素である場合には酸化窒素、アンモニア及びそれらの混合物からなる群より選ばれる反応物ガスと反応させることにより、当該酸素含有ケイ素化合物を成長させるための方法である。

【0015】二酸化ケイ素の膜を形成するためには、ビス（tert-ブチルアミノ）シラン及びO₂又はO₃を高温、好ましくは500～800℃で、反応管内で反応させる。酸化ケイ素の膜を形成するためには、ビス（tert-ブチルアミノ）シラン及びN₂O、NO₂又はNOを、NH₃とともにあるいはNH₃なしに、高温、好ましくは500～800℃で、反応管内で反応させる。所望のO/N比を得るための膜の組成は、実験の説明に示されるように反応物ガス混合物の比を変えることで容易に達成することができる。

【0016】好ましくは、圧力はおよそ20mTorr（2.7Pa）から1気圧（101kPa）までの範囲内である。

【0017】好ましくは、反応物ガスのO₂、O₃、N₂O、NO、NO₂、NH₃又はこれらのガスの混合物のビス（tert-ブチルアミノ）シラン（BTBAS）に対するモル比はおよそ1：1より大きい。

【0018】好ましくは、基材はシリコン（ケイ素）である。

【0019】好ましくは、基材は電子デバイスである。

【0020】あるいは、基材はフラットパネルディスプレイである。

【0021】好ましい態様では、本発明は下記の工程a)～d)を含む、反応帯域における二酸化ケイ素の化学気相成長法である。

a) 基材を当該帯域においておよそ500～800℃の範囲の温度に加熱する工程。

b) 当該基材を当該帯域においておよそ20mTorr（2.7Pa）から1気圧（101kPa）までの範囲の圧力で維持する工程。

c) 当該帯域へO₂の反応物ガスと式（t-C₄H₉NH）₂SiH₂のシランを導入し、当該反応物ガスを当該シランと反応させる工程。

d) 当該基材上に二酸化ケイ素の膜を成長させるのに十分なだけa)～c)の条件を維持する工程。

【0022】別の態様においては、本発明は、下記の工程a)～d)を含む、反応帯域における酸化ケイ素の化学気相成長法である。

a) 基材を当該帯域においておよそ500～800℃の範囲の温度に加熱する工程。

b) 当該基材を当該帯域においておよそ20mTorr（2.7Pa）から1気圧（101kPa）までの範囲の圧力で維持する工程。

c) 当該帯域へ、N₂O、NO、NO₂及びそれらの混合物、アンモニアからなる群より選ばれる反応ガスと、式（t-C₄H₉NH）₂SiH₂のシランを導入し、当該反応ガスを当該シランと反応させる工程。

d) 当該基材上に酸化ケイ素の膜を成長させるのに十分なだけa)～c)の条件を維持する工程。

【0023】更に別の態様において、本発明は、下記の工程a)～e)を含む、二酸化ケイ素、酸化ケイ素及び窒化ケイ素からなる群より選ばれるケイ素化合物の積重体の基材上への反応帯域における化学気相成長法である。

a) 基材を当該帯域においておよそ500～800℃の範囲の温度に加熱する工程。

b) 当該基材を当該帯域においておよそ20mTorr（2.7Pa）から1気圧（101kPa）までの範囲の圧力で維持する工程。

c) 当該帯域へ式（t-C₄H₉NH）₂SiH₂のシランを導入する工程。

d) 当該帯域へ、ケイ素を含有しそして酸素、窒素及びそれらの混合物のうちの1種以上を含有しているケイ素化合物の膜の多重積重層であって、各積重層が異なる量の酸素、窒素及びそれらの混合物を有することができる多重積重層を成長させるのに適切な、O₂、O₃、N₂O、NO、NO₂、NH₃及びそれらの混合物からなる群より選ばれる変動する量の反応物ガスを導入し、当該反応物ガスを上記のシランと反応させる工程。

e) 当該基材上に当該ケイ素化合物の膜の多重積重層を成長させるのに十分なだけa)～d)の条件を維持する工程。

【0024】

【発明の実施の形態】超大規模集積回路（VLSI）デバイスの製造では非常に様々な「薄膜」が使われている。これらの成長（堆積）させた薄膜は、金属、半導体、又は絶縁体の膜であることができる。これらの膜は、低圧化学気相成長（LPCVD）を使用して気相から熱的に成長又は堆積させることができる。VLSIテクノロジーは、マイクロプロセッサ及びランダムアクセスメモリの両方のデバイス製造における様々な用途向けに非常に薄い絶縁体を必要とする。二酸化ケイ素は、成長（堆積）が容易なこととSiO₂/Si界面での優れ

た特性のために、誘電材料として主に使用されている。窒化ケイ素には二酸化ケイ素を上回るその他の利点があり、これらの一部には Si_3N_4 の、不純物とドーパントに抗する拡散バリア、高い絶縁破壊電圧、そして優れた機械的特性と固有の不活性、が含まれる。MNOSデバイスにおける電荷の輸送は、窒化ケイ素の成長より先に酸窒化ケイ素の薄層を成長させるか、又は窒化ケイ素の代わりに酸窒化ケイ素を使うことにより、減らすことができる。

【0025】VLSIの製造では、厳格な化学的、構造的、プロセス的及び電気的な要件の一式を満足することが必要である。膜の純度、厚さ、均一性及び成長速度は、デバイスにおけるサブミクロンの形状・構造の製作を容易にするための厳しく管理されるパラメータの一部である。成長プロセスを 850°C より低い温度で行うことができる場合には、デバイスの製作と性能において主要な利点となる。 600°C 未満の同じ温度において、酸素と窒素の濃度変動する誘電体の積重体を、大きなウェーハ表面と大きなウェーハバッチにわたり、使用に適した膜の均一性で成長させるためのケイ素源材料の報告はない。安全な、信頼性のある低温誘電体源材料には、他のテクノロジー、例えばフラットパネルディスプレイ装置、その他の電子及び非電子基材又は化合物半導体デバイスの製作における用途がある。

【0026】本発明は、同一の思いもよらない低温で均一性の優れた二酸化ケイ素と酸窒化ケイ素を成長させる部類のアミノシランとしてのビス(tert-ブチルアミノ)シランに関する。

【0027】ビス(tert-ブチルアミノ)シラン(BTBAS)は次に掲げる式を有する。



【0028】成長した膜は均一性が優れており、塩化アンモニウムと塩素の汚染がない。配位子を含有する類似のアミノシラン類、例えばn-ブチルアミンやテトラキス(ジメチルアミノ)シランなどは、LPCVDあるいはほかの方法でそのような低温では炭素のない膜を成長させず、膜の均一性はより十分でない。

【0029】ビス(tert-ブチルアミノ)シランの著しい利点は、ビス(tert-ブチルアミノ)シランにおけるtert-ブチルアミン配位子の固有の性質にありとすることができる。ビス(tert-ブチルアミノ)シランの熱分解の際に、tert-ブチルアミン配位子はイソブチレンとしてたやすく除くことができる。イソブチレンは非常に安定な、良好な離脱基であり、従って成長中の膜を汚染しない。ジアルキルアミノシラン類との比較において、tert-ブチルアミノ基はtert-ブチルアミノ基に窒素-水素(N-H)結合が存在するため、ジアルキルアミン類よりも塩基性である。N-H結合の存在することは、不安定な β -ヒドリドが移動してジアミノシランを生成するのとtert-ブチ

ル基がイソブチレンとして離脱するのを促進することができる。

【0030】ビス(tert-ブチルアミノ)シランのその他の利点は、次のとおり要約することができる。

1) それは、 $40\sim 45^\circ\text{C}$ で蒸気圧が 7.5 Torr (1 kPa)の不自然発火性、揮発性の安定な液体である。

2) それは、前駆物質において塩素がない。ジクロロシランのSi-Cl結合は窒化ケイ素の成長の際に、管の後方の端部に堆積して頻繁なクリーニングを必要とする塩化アンモニウムを生成させることになる。

3) 前駆物質が直接のSi-C結合を含まず、得られる酸化ケイ素膜と酸窒化ケイ素膜は炭素含有量が非常に少ない。

4) tert-ブチルアミノ配位子は良好な離脱基として挙動してイソブチレンを生成し、熱分解中にたやすく除かれる。これは、一部は、N-H結合を有する化合物のためであると考えられる。この追加の利点は、成長した膜を汚染することなく全ての炭素をきれいに除去するのを助ける。

5) BTBASにおける立体的なかさばりは、均一性をより大きくすることになる基材表面上での分子の移動性の増大を助ける。

【0031】ビス(tert-ブチルアミノ)シラン化合物はまた、モノ、トリあるいはテトラキス(tert-ブチルアミノ)類似体よりも望ましいものであるが、これは、モノ類似体は不安定であり、トリ置換類似体には重大な受渡し(delivery)の問題があり、テトラキス(tert-ブチルアミノ)シラン類似体は蒸気圧がはるかに低く、単一のケイ素原子にある配位子の立体的なかさばりのため容易に合成することができず、従って工業的な利用には不適当だからである。先に検討したN-H結合の性質は、他のアルキルアミノシランと比較した場合における追加の利点である。

【0032】二酸化ケイ素の膜を形成するためには、ビス(tert-ブチルアミノ)シランと O_2 、 O_3 又は混合物を、高温、好ましくは $500\sim 800^\circ\text{C}$ で、反応管内で反応させる。酸窒化ケイ素の膜を形成するためには、ビス(tert-ブチルアミノ)シランと N_2O 、 NO_2 又はNOに NH_3 を加えて、高温、好ましくは $500\sim 800^\circ\text{C}$ で、反応管内で反応させる。酸窒化ケイ素におけるO/N比は、反応物ガスの比率を所望のように変更することにより変えることができる。驚くべきことに、ジクロロシランと N_2O を使用しての酸化物の生成と対照的に、二酸化ケイ素はこれらの低い温度ではBTBASにNO又は N_2O を加えることでは生成されない。

【0033】各層が、特定の1又は2以上の層についての二酸化ケイ素の形で全てのケイ素と酸素から、特定の1又は2以上の層についての酸窒化ケイ素の形で様

々なケイ素、酸素及び窒素濃度を通して、特定の1又は2以上の層についての窒化ケイ素の形でケイ素と窒素に至るまで、層ごとに変わる酸素と窒素の可能性ある別々の濃度を有する、ケイ素化合物の膜の積重層を、最終的に成長させた膜を構成する積重体の各層に対しBTBASと反応する O_2 、 O_3 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 、 NH_3 及び混合物の反応物ガスの濃度を変えるだけで、成長させることができる。

【0034】CVD法は、a) 気相プロセスとb) 表面反応プロセスとに分類することができる。気相の現象はガスが基材に突き当たる速度である。これは、流動しているガスのバルク領域と基材の表面とを切り離す境界層をガスが横切る速度によりモデル化される。このような輸送プロセスは気相拡散により起こり、そしてそれはガスの拡散率と境界層を横切る濃度勾配とに比例する。いくつかの表面プロセスは、ガスが高温の表面に到達する場合に重要であることがあるが、表面反応は、一般に、頻度因子、活性化エネルギー及び温度の関数である速度において進行する熱的に活性化される現象によりモデル化することができる。

【0035】反応は、表面で、あるいはウエーハ表面の非常に近くで起きて、要求に応じ二酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素の薄膜を成長させることができる。反応が気相で起きる(均質反応)場合には、二酸化ケイ素又は酸窒化ケイ素のクラスターが生成される。反応がウエーハ表面近くで起きる場合には、得られる膜は均一性が優れたものとなる。このように、CVDの適用にとって一つの重要な要件は、気相反応よりも不均質反応の方が有利となる度合いである。

【0036】表面反応の速度は、温度を上昇させるとともに上昇する。所定の表面反応については、温度は、反応速度が反応物種が表面に到達する速度を超えるように十分高く上がることがある。そのような場合には、反応は、反応物のガスが物質移動により基材へ供給される速度よりも速く進行することはできない。これは、物質移動制限の成長プロセスと称される。もっと低い温度では、表面反応速度は低下し、そして結局は、反応物の濃度は表面反応プロセスによりそれらが消費される速度を上回る。そのような条件下では、成長速度は反応速度に制限される。このように、高温では成長は通常物質移動に制限され、一方、より低温ではそれは表面反応速度に制限される。実際のプロセスにおいては、成長条件がこれらの成長様式的一方から他方へと移る温度は、反応の活性化エネルギーと、反応器内でのガスの流動状態とに依存する。こうして、プロセス条件を推定すること、あるいは一方の圧力領域又は温度領域からもう一方への結果を推定することは、困難である。

【0037】反応速度制限の条件下で行われるプロセスでは、プロセスの温度が重要なパラメーターである。すなわち、反応器の全体を通し均一な成長速度は一定の反

応速度を維持する条件を必要とする。これは、ウエーハ全面のどこにおいても温度が一定でなければならないことを意味する。他方で、そのような条件下では、反応物の濃度は成長速度を制限しないので、反応物が表面に到達する速度は重要ではない。このように、ウエーハ表面の全ての位置に対して等しいフラックスの反応物を供給するよう反応器を設計することはそれほど重要ではない。LPCVD反応器においては、ウエーハを垂直に、且つ間隔を非常に接近させて、積み重ねることがあることを認識すべきであるが、これは、そのような系が反応速度制限の様式においてうまく働くからである。この理由は次のとおりである。すなわち、1 Torr (133 Pa) ほどのLPCVD反応器の低圧下では、ガス種の拡散率は大気圧でのそれよりも1000倍増大し、そしてこれは、境界層すなわち反応物が拡散しなくてはならない距離は圧力の平方根未満ずつ増大するという事実により、部分的に相殺されるだけだからである。正味の効果は、反応物の基材表面への及び副生物の基材表面からの輸送が1桁以上増大し、従って速度制限工程は表面反応であるということである。

【0038】ビス(tert-ブチルアミノ) シランにtert-ブチル基が存在することが、表面反応の進行を助けるようであり、それゆえ成長した膜は、より低い温度でも、そのほかの方法と比べると優れた均一性を有する。これらの膜は、下記で説明するように、LPCVD高温壁型反応器を使って成長させた。

【0039】低圧化学気相成長(LPCVD)法は、20mTorr~2Torr (2.7Pa~0.27kPa)の圧力範囲で行われる化学反応を伴う。この化学気相成長(CVD)法は、所定の温度、圧力及び反応物比での、次の一連の工程で説明することができる。

- 1) 反応物を反応室へ導入し、そして必要なら、不活性ガスで希釈してもよい。
- 2) 反応物を基材まで拡散させる。
- 3) 反応物を基材へ吸着させ、吸着した分子を移動させる。
- 4) 基材上で化学反応を行わせ、この反応の気体の副生物を脱着させ、成長膜から離脱させる。これらの反応はいくつかの方法により、例えば熱によりあるいは光子により、開始させる。LPCVD法では熱エネルギーを利用する。

【0040】VLSI製造におけるLPCVD用には、水平管高温壁型反応器が最も広く使用される。それらは、ポリ-Si、窒化ケイ素、そして未ドーパの又はドーパした二酸化ケイ素膜を成長させるのに用いられる。これらの反応器は経済的であり、処理量が大きく、成長膜が均一であり、そして大きな径のウエーハ(6"~12" (約15~30cm))を収容することができるので、専らこれらの反応器が使用される。それらの主な不都合は、直径150mmより大きいウエーハの全面にわ

たる熱的均一性が不十分なことと、自動化がむずかしいことである。

【0041】垂直流の等温LPCVD反応器も、二酸化ケイ素の成長用に用いることができる。これらの反応器は、水平反応器よりも容易に自動化され、そして大きな径のウエーハの一方から他方までの温度をより均一にする。

【0042】反応器内に低圧状態を生じさせるためには、適切な真空装置が必要である。本発明のための実験用の真空装置は、回転翼ポンプ／ルーツブロワーの組み合わせと種々のコールドトラップとからなっていた。反応器の圧力は、スロットル弁コントローラーへのキャパシタンスマノメーターフィードバックにより制御される。反応器への装填は、直径100mmのシリコンウエーハ80枚を9mm間隔にして標準の拡散ポートでもって行った。ポートは、ウエーハの中心が反応管の中心よりわずかに上になるように、その上に配置した。これにより、ポートとそりにより引き起こされるコンダクタンスの制約を補償することによってウエーハのへりの周りに均一なコンダクタンスが生じる。提示したデータについての装填ウエーハの一方から他方にかけての温度の均一性は、内部の多接点の熱電対で測定して $\pm 1^{\circ}\text{C}$ であった。装填ウエーハに沿っての成長の均一性は、温度の傾斜により改善される。

【0043】発明者らの成長実験は、水平管反応器で行ったが、この前駆物質を用いての成長は垂直管反応器でも行うことができる。前駆物質は装填扉の近くの開放口を通して供給した。二酸化ケイ素用の反応物ガス O_2 又は O_3 、あるいは酸化窒化ケイ素用の N_2O 、 NO 又は N_2O_2 及び NH_3 も、炉の扉の近くの口から独立に供給した。

【0044】ビス(tert-ブチルアミノ)シラン前駆物質を使用してシリコンウエーハ上に実質的に純粋な薄い二酸化ケイ素膜と酸化窒化ケイ素膜を成長させる方法の本発明を、実験により実証した。ビス(tert-ブチルアミノ)シランは、取り扱うのがシラン及びジクロロシランより安全な、不自然発火性の、揮発性液体である。この成長法は、低圧から大気圧まで、好ましくは20mTorr \sim 2Torr(2.7Pa \sim 0.27kPa)、そして高温、好ましくは500 \sim 800 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、ビス(tert-ブチルアミノ)シランからの蒸気と、二酸化ケイ素用には O_2 又は O_3 、あるいは酸化窒化ケイ素用には N_2O 、 NO 又は N_2O_2 及び NH_3 の反応物ガスを使って、行われる。随意に、不活性ガス希釈剤、例えば窒素又はアルゴンの如きものを使って希釈し、反応の速度を制御することができる。上述の反応物ガスの、ビス(tert-ブチルアミノ)シランに対するモル供給比は、好ましくは1:1より大きい。

【0045】

【実施例】 [例1] この方法は、250mTorr(3

3Pa)の反応器圧力でのビス(tert-ブチルアミノ)シランと酸素との反応を伴う。この前駆物質と酸素を加熱した反応器(550 \sim 625 $^{\circ}\text{C}$)へ扉のところで導入する。これらの反応物は、排気したチャンバーへウエーハの全面をおおうように流す。ケイ素源に対する酸素の比を1.6:1 \sim 2:1の範囲に保つ。二酸化ケイ素の連続膜をシリコンウエーハの表面に成長させる。これらの膜は集積回路の製造に適している。典型的な実験は150mmの高温壁LPCVD水平管反応器で行ったが、装置の構成は重要ではない。この方法は、石英の反応器に75 \sim 100枚のシリコンウエーハを入れ、系を排気し、ウエーハを成長を行わせる所望の温度にすることを必要とする。この反応に必要なとされるエネルギーは単純な抵抗加熱により供給することができる。とは言え、単純な抵抗加熱は、装置がそれほど高価でなく、そしてプラズマ反応器にしばしばつきものの放射による膜の損傷を回避するので、有利なものである。

【0046】これらのフィルムは、赤外分光測定法と屈折率で特徴づけられる。FT-IRスペクトルは、熱的に成長させた二酸化ケイ素膜、及びその他の既知の酸化物前駆物質、例えばジクロロシラン+ N_2O 、テトラエトキシシラン、及びジエチルシランから成長させた二酸化ケイ素膜と一致する。1050 cm^{-1} の近くに強い非対称のSi-O-Siストレッチバンドがあり、810 cm^{-1} の近くにより弱いSi-O-Siの対称のストレッチがある。これらの膜についての屈折率を632.4nmで楕円偏光法により測定して、屈折率はこれらの膜については1.46から1.50までの範囲であった。炭素に関連するバンドはない。図1は、酸化ケイ素の成長速度の温度依存性を示しており、成長速度の1Å/minは0.1nm/minに相当する。BTBASは55スタンダード立法センチメートル/分(sccm)の速度で流し、酸素は90及び120sccmで流した。酸素の流量を異にすることに関連する膜成長速度、屈折率、あるいは吸収バンドの有意の違いはなかった。これは、この方法が非常に揺るぎがないこと(変数のわずかな変動によって変化しないこと)を示している。

【0047】 [例2] この方法は、600 $^{\circ}\text{C}$ 及び500mTorr(67Pa)の反応器圧力での、ビス(tert-ブチルアミノ)シランと N_2O 及び NH_3 との反応を伴う。これらの前駆物質と反応物を、例1におけるように、加熱した反応器へ導入する。60sccmのBTBASを種々の量の N_2O 及び NH_3 とともに使用して、膜の特性を窒化ケイ素から種々の酸化窒化ケイ素に至るまで変えることができた。これは図2に正規化したFTIRスペクトルでもって示される。ここでの百分率は $\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_3$ の混合物(合計の体積流量200sccm)中の N_2O のものである。平均の成長速度は20から29オングストローム(2.0から2.9nm)/minまで変化し、より速い速度は N_2O の割合がより高

いところで得られた。図3に、反応物を変えることの大きな効果を示す。温度と圧力は、これらの成長の間600℃と500mTorr (67Pa) に維持した。このとき、膜の屈折率はほぼ2.0 (窒化ケイ素) から1.46 (酸化ケイ素) まで変化した。これは、固定した温度と圧力において単一の反応器でもって、酸化物、窒化物、そして酸窒化物の誘電体積重体を成長させることができることを示している。

【0048】ビス(tert-ブチルアミノ)シランは、酸化ケイ素あるいは酸窒化ケイ素、そしてまた窒化ケイ素を成長させる上での特性と性能に優れていることが示された。大きな成長速度が、N-H結合を有する化学物質、すなわちビス(tert-ブチルアミノ)シランを使って得られる。成長膜中における最少の炭素不純物は、直接のSi-C結合を持たない化学物質、すなわちビス(tert-ブチルアミノ)シランを使って得られる。最も均一な成長は、tert-ブチル基を有する

化学物質、すなわちビス(tert-ブチルアミノ)シランを使って得られる。この基準に照らして、ビス(tert-ブチルアミノ)シランは思いがけなく優れた酸化ケイ素及び酸窒化ケイ素前駆物質でもあり、窒化ケイ素前駆物質でもある。

【0049】本発明は、好ましい態様に関して説明されているが、本発明の完全な範囲は特許請求の範囲の記載から確認されるべきである。

【図面の簡単な説明】

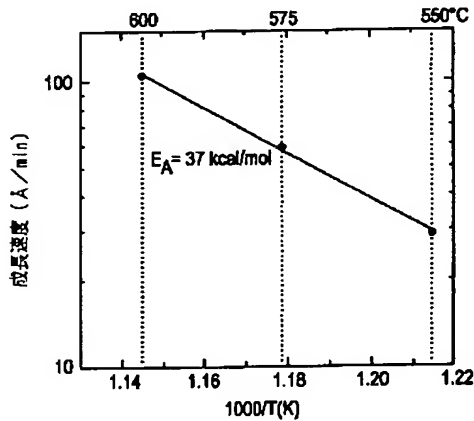
【図1】ビス(tert-ブチルアミノ)シランと酸素を使用する酸化ケイ素の成長速度の温度依存性を示すグラフである。

【図2】N₂O対NH₃比を変更する効果を示す酸窒化ケイ素のFTIRスペクトルである。

【図3】反応ガスNH₃及びN₂O、そしてまたO₂の関数として表した屈折率の変化のグラフである。

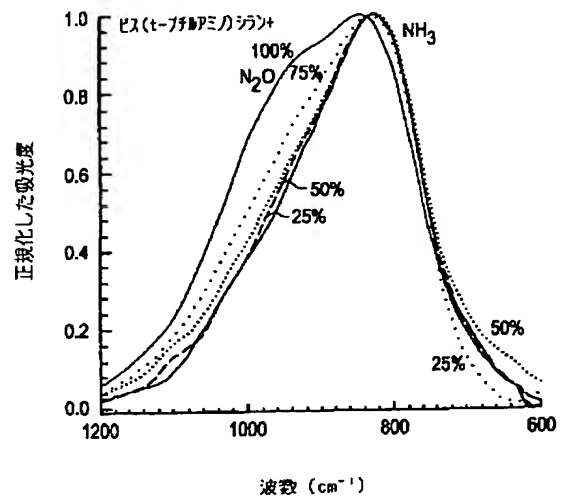
【図1】

図1



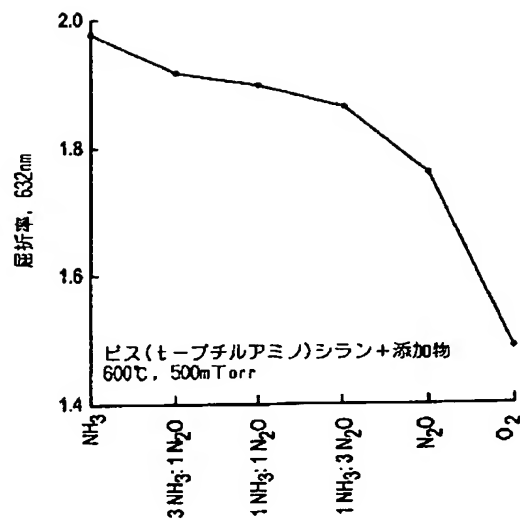
【図2】

図2



【図3】

図 3



フロントページの続き

(72)発明者 ラビ クマー ラクスマン
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92024,
エンシニタス, アベニダ フロアーズ
1829

(72)発明者 デビッド アレン ロバーツ
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92046,
エスコンディド, エルフィン フォレスト
ロード 20020

(72)発明者 アーサー ケネス ホッチバーク
アメリカ合衆国, カリフォルニア 92075,
サラナ ビーチ, サンタ クエタ 1037